



(51) 国際特許分類6 C08L 15/00, C08K 5/14, H01B 3/28 // (C08L 15/00, 33:08, 71:02)	A1	(11) 国際公開番号 WO97/28216 (43) 国際公開日 1997年8月7日(07.08.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/00216 (22) 国際出願日 1997年1月30日(30.01.97) (30) 優先権データ 特願平8/37352 1996年1月31日(31.01.96) JP 特願平8/78184 1996年3月6日(06.03.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)(JP/J) 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 小田川義幸(ODAGAWA, Yoshiyuki)(JP/J) 〒247 神奈川県横浜市栄区元大橋1-43-1-203 Kanagawa, (JP) 西村浩一(NISHIMURA, Koichi)(JP/J) 〒247 神奈川県横浜市栄区元大橋1-43-1-301 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 小田島平吉, 外(ODAJIMA, Heikichi et al.) 〒107 東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館 小田島特許事務所 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: HIGHLY SATURATED NITRILE COPOLYMER RUBBER COMPOSITION AND HEAT-RESISTANT WIRE COVERING MATERIAL (54)発明の名称 ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム組成物および耐熱電線被覆材 (57) Abstract A highly saturated nitrile copolymer rubber composition which comprises (I) a polymer mixture comprising 40 to 90 % by weight (based on the total amount of the polymer components (1 and 2)) of a polymer component (1) selected from among highly saturated nitrile copolymer rubbers each having an iodine value of 120 or below and 10 to 60 % by weight (based on the total amount of the polymer components (1 and 2)) of at least one polymer component (2) selected from among polyacrylate ester rubbers, ethylene oxide homopolymers, propylene oxide homopolymers and copolymers mainly comprising ethylene oxide and/or propylene oxide, and (II) an organic peroxide. Products of vulcanization of the composition exhibit so excellent heat resistance as to withstand deterioration or hardening even after long-term exposure to high temperature, thus being particularly useful as wire covering material.		

(57) 要約

ヨウ素価120以下のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムから選ばれる重合体成分(1)40~90重量%(重合体成分(1)及び(2)の合計量に基づく)と、ポリアクリル酸エステル系重合体ゴム、エチレンオキサイド単独重合体、プロピレンオキサイド単独重合体及びエチレンオキサイドおよび/またはプロピレンオキサイドを主成分とする共重合体から選ばれる少なくとも一種の重合体成分(2)10~60重量%(重合体成分(1)及び(2)の合計量に基づく)とからなる重合体(1)に、有機過酸化物(II)が配合されてなるニトリル基含有高飽和共重合体ゴム組成物が提供される。この組成物から得られる加硫物は、良好な耐熱性を有し、かつ長期間高温に曝しても硬化劣化し難いので、電線被覆材として特に有用である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SE	スウェーデン
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SG	シンガポール
BB	バハマ	FR	フランス	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロバキア
BG	ブルガリア	GE	ジョージア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BF	ブルkina Faso	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SZ	ス威士ランド
BJ	ベナン	HN	ホンジュラス	MK	マケドニア	TD	チャド
BR	ブラジル	IE	アイルランド	WL	ウラル	TG	トーゴ
BY	ベラルーシ	IT	イタリア	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CC	ココス(キリング)諸島	JP	日本	MR	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CF	中央アフリカ共和国	KE	ケニア	MW	マラウイ	TA	タリク
CG	コンゴ	KG	キルギスタン	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CH	スイス	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NE	ニジェール	UU	ウズベキスタン
CI	コートジボワール	KZ	カザフスタン	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	LA	ラオス	NO	ノルウェー	VU	バヌアツ
CN	中国	LI	リビア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CO	コロンビア			PT	ポルトガル		
DE	ドイツ			RO	ルーマニア		
DK	デンマーク						

明 細 書

ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム組成物および耐熱電線被覆材
〔技術分野〕

本発明は、良好な耐熱性を有する加硫物を与えるゴム組成物およびその
5 のような加硫物からなる電線被覆材に関する。さらに詳しくは、本発明
は、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムから選ばれる重合体成分（１）
とポリアクリル酸エステル系重合体ゴム、エチレンオキサイド単独重合
体、プロピレンオキサイド単独重合体及びエチレンオキサイドおよび／
またはプロピレンオキサイドを主成分とする共重合体から選ばれる少な
10 くとも１種の重合体成分（２）とのブレンドをゴム成分として含有して
なる、良好な耐熱性を有しかつ熱老化し難い加硫物を与える、ゴム組成
物、およびそのようなゴム組成物の加硫物からなる電線被覆材に関する。

〔技術背景〕

電線被覆材は、通電時の発熱のため長期間厳しい温度環境に曝される。
15 そのため、熱老化によって電線被覆材に亀裂が生じたり、時には絶縁不
良ないし絶縁破壊に陥る。さらに、使用環境によっては外部からの加熱
を受けることもある。

電線被覆材としては、天然ゴム、スチレン－ブタジエン共重合体ゴム
（ＳＢＲ）を始め多くのゴムが用いられており、特に耐熱性が要求され
20 る電線被覆材としては、フッ素ゴム、エチレン－プロピレン－ジエン共
重合体ゴム（ＥＰＤＭ）およびシリコンゴムなどが用いられている。し
かしながら、フッ素ゴムは非常に高価であり、ＥＰＤＭは耐熱温度が比
較的低く、また、シリコンゴムは耐熱温度が比較的高い（１５０～２０
０℃）ものの、強度特性に劣るという難点をもっている。

また、不飽和ニトリル共役ジエン共重合体ゴムの水素化物（HNBR）とアクリルゴム（AR）とのブレンドは良好な耐熱性をもたらすことが知られている。例えば、特開平 2-3438 号公報には、HNBR とアクリルゴムとのブレンドに有機過酸化物およびビスマレイミド化合物を配合してなる加硫性ゴム組成物が記載されており、このゴム組成物の加硫物は耐熱性、耐摩耗性、耐屈曲疲労性および耐油性に優るとされている。しかし、このゴム組成物中のアクリルゴムには、架橋性部位として炭素-炭素不飽和結合を有する架橋性単量体単位が含まれている。このようなゴム組成物は、例えば、150℃程度の温度に長期間曝すと硬化による劣化を生ずるため、耐熱性が要求される電線被覆材として用いるのは困難である。

従って、本発明の目的は、良好な耐熱性を有しかつ長期間高温に曝しても硬化による劣化を生ずることなく良好なゴムとしての特性を維持する耐熱性加硫ゴム材料を与えることのできるゴム組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、長期間高温に曝しても硬化による劣化を生ずることのない加硫ゴム材料からなる耐熱性電線被覆材を提供することにある。

[発明の開示]

本発明によれば、ヨウ素価 120 以下のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムから選ばれる重合体成分（1）40～90 重量%（重合体成分（1）及び（2）の合計量に基づく）と、ポリアクリル酸エステル系重合体ゴム、エチレンオキサイド単独重合体、プロピレンオキサイド単独重合体及びエチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドを

主成分とする共重合体から選ばれる少なくとも一種の重合体成分（２）
１０～６０重量％（重合体成分（１）及び（２）の合計量に基づく）と
からなる重合体（１）に、有機過酸化物（II）が配合されてなるニトリ
ル基含有高飽和共重合体ゴム組成物が提供される。

- 5 さらに、本発明によれば、上記のようなゴム組成物の加硫物からなる
耐熱電線被覆材が提供される。

本発明のゴム組成物は、その基本ゴム成分として、ニトリル基含有高
飽和共重合体ゴムから選ばれる重合体成分（１）とポリアクリル酸エス
テル系重合体ゴム、エチレンオキサイド単独重合体、プロピレンオキサ
10 イド単独重合体及びエチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキ
サイドを主成分とする共重合体から選ばれる少なくとも１種の重合体成
分（２）とのブレンド〔重合体（１）〕を含有する。

ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム〔重合体成分（１）〕

- 本発明で重合体成分（１）として使用するニトリル基含有高飽和共重
15 合体ゴムは、不飽和ニトリルと共役ジエンとの共重合体の共役ジエン部
分を水素化してなるものまたは不飽和ニトリルと共役ジエンと共重合可
能な単量体との共重合体の共役ジエン部分を水素化してなるものであっ
て、一般に良好な耐熱性、耐オゾン性を有する。

- この共重合体は、ムーニー粘度が１５～２００、好ましくは３０～１
20 ００、ヨウ素価が１２０以下、好ましくは８０以下、より好ましくは１
５以下のものである。ムーニー粘度が１５未満では、強度の低い被覆材
しか得られず、好ましくない。２００を超えた場合は粘度が増大し、押
出成形が困難となる。ヨウ素価が高過ぎるとゴム組成物の耐熱性が劣る。
不飽和ニトリルと共役ジエンとの共重合体中の結合不飽和ニトリル単

位の含有量は10～50重量%であり、特に15～40重量%が好ましい。

不飽和ニトリルの具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリルなどが挙げられる。

- 5 共役ジエンの具体例としては、1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエンなどが挙げられる。

所望により、本発明の目的が損なわれない範囲において、不飽和ニトリルと共役ジエンに加えて、さらに不飽和カルボン酸エステルまたはその他の共重合可能な単量体を共重合せしめてもよい。

- 10 一般に、不飽和カルボン酸エステルその他の単量体の量は通常50重量%以下、より好ましくは40重量%以下である。

- 所望により共重合される不飽和カルボン酸エステルの具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-ペンチルアクリレート、イソノニルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-メチルペンチルアクリレート、n-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ドデシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレートなどのような炭素数1～18のアルキル基を有するアクリレートおよびメタクリレート
- 15

20

メトキシメチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシプロピルアクリレート、メトキシエトキシアクリレート、エトキシブトキシアクリレートなどのような炭素数2～12のアルコキシアリル基を有す

るアクリレート；

α -および β -シアノエチルアクリレート、 α -、 β -および γ -シアノプロピルアクリレート、シアノブチルアクリレート、シアノヘキシルアクリレート、シアノオクチルアクリレートなどのような炭素数2～

5 12のシアノアルキル基を有するアクリレート；

2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートなどのようなヒドロキシアルキル基を有するアクリレート；

マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジ-n-ブチル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジ-n-ブチル、イタコン酸ジ-2-エチルヘキシルなどのような不飽和ジカルボン酸モノおよびジアルキルエステル；

ジメチルアミノメチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、3-(ジエチルアミノ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、
15 2,3-ビス(ジフルオロアミノ)プロピルアクリレートなどのようなアミノ基含有不飽和カルボン酸エステル系単量体；

トリフルオロエチルアクリレート、テトラフルオロプロピルアクリレート、ペンタフルオロプロピルアクリレート、ヘプタフルオロブチルアクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、ノナフルオロペンチルアクリレート、ウンデカフルオロヘキシルアクリレート、ペンタデカフルオロオクチルアクリレート、ヘプタデカフルオロニルアクリレート、ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、ノナデカフルオロデシルアクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、ド

デカフルオロヘプチルメタクリレート、ペンタデカフルオロオクチルアクリレート、ヘキサデカフルオロノニルメタクリレートなどのようなフルオロアルキル基を有するアクリレートおよびメタクリレート；

フルオロベンジルアクリレート、フルオロベンジルメタクリレート、
5 ジフルオロベンジルメタクリレートなどのようなフッ素置換ベンジルアクリレートおよびメタクリレート；

などが挙げられる。

上記不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体の不飽和ニトリルとしては、
アクリロニトリルが好ましく、共役ジエンとしてはブタジエンが好まし
10 く、また、所望により用いる不飽和カルボン酸エステルとしては、不飽和ジカルボン酸ジアルキルエステルが一般に使用される。

不飽和カルボン酸エステル以外の共重合可能な単量体の例としては、
スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルピリジンなどのようなビニル系
単量体；ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1, 4-ヘキサ
15 ジエンなどのような非共役ジエン系単量体；フルオロエチルビニルエーテル、フルオロプロピルビニルエーテル、トリフルオロメチルビニルエーテル、トリフルオロエチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテル、パーフルオロヘキシルビニルエーテルなどのようなフルオロアルキルビニルエーテル；*o*-または*p*-トリフルオロメチルスチ
20 レン、ペンタフルオロ安息香酸ビニル、ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンなどのようなフッ素含有ビニル系単量体；アクリル酸、メタクリル酸などのような不飽和モノカルボン酸；イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などのような不飽和ジカルボン酸またはその無水物；などのほか、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピ

レングリコール（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

不飽和ニトリルと共役ジエンとの共重合体を水素化する方法はとくに限定されるものではなく、常法に従って水素化することができる。水素化に際し使用される触媒としては、例えば、パラジウム／シリカおよびパラジウム錯体（特開平 3-252405 号）などが挙げられる。さらに、特開昭 62-125858 号、特開昭 62-42937 号、特開平 1-45402 号、特開平 1-45403 号、特開平 1-45404 号、特開平 1-45405 号などに記載されているようなロジウムまたはルテニウム化合物を触媒として使用することもできる。

本発明で使用するニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、不飽和ニトリルと共役ジエンとの共重合体のラテックスを直接水素化する方法によっても得ることができる。

直接水素化する方法としては、パラジウム系触媒を使用する方法（例えば、特開平 2-178305 号）、ロジウム系触媒を使用する方法（例えば、特開昭 59-115303 号、特開昭 56-133219 号および米国特許第 3,898,208 号）、およびルテニウム系触媒を使用する方法（例えば、特開平 6-184223 号および特開平 6-192323 号）などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。具体例として例えばパラジウム系触媒を使用する場合には、特開平 2-178305 号公報に記載されているように、ニトリル基含有不飽和共重合体を溶解または膨潤させる有機溶媒を該共重合体ラテックス中に添加する方法が採られる。この方法によれば、共重合体ラテックス中のニトリル基含有不飽和共重合体が有機溶媒で膨潤し、共重合体中の二重結合

に水素化触媒を接近し易くすることができるので、水性エマルジョン状態を保持したままで、水素化反応を効率よく行なうことができる。

パラジウム化合物の具体例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ラウリン酸、コハク酸、ステアリン酸、オレイン酸、フタル酸、安息香酸などのようなカルボン酸のパラジウム塩類；塩化パラジウム、ジクロロ（シクロオクタジエン）パラジウム、ジクロロ（ノルボルナジエン）パラジウム、ジクロロ（ベンゾニトリル）パラジウム、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、テトラクロロパラジウム（II）酸アンモニウム、ヘキサクロロパラジウム（IV）酸アンモニウムなどのようなパラジウムの塩素化物；臭化パラジウム；ヨウ化パラジウム；硫酸パラジウム・二水和物；テトラシアノパラジウム（II）酸カリウム・三水和物；などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。その中でも、カルボン酸のパラジウム塩、ジクロロ（ノルボルナジエン）パラジウム、ヘキサクロロパラジウム酸アンモニウムなどが特に好ましい。

15 ポリアクリル酸エステル系共重合体ゴム [重合体成分（2）]

本発明で重合体成分（2）として使用するポリアクリル酸エステル系重合体ゴムは、エチルアクリレート90～100重量%と共重合可能な単量体0～10重量%とを構成単位とし、実質的に炭素－炭素不飽和結合を含有しない重合体からなる。

20 この重合体ゴムは、エチルアクリレートの単独重合体またはエチルアクリレート単位を主要成分として含む共重合体であることが重要である。エチルアクリレートに代えて、他のアルキルアクリレート、アルコキシアクリレート或いはその他の単量体を多量に用いた場合には、耐熱性に優れた加硫物を与え得るゴム組成物を得ることができない。

エチルアクリレートと共重合可能な単量体との共重合体の場合、高い耐熱性を有しかつ長期間保持しても硬化による劣化をほとんど生じない共重合体を得るためには、エチルアクリレートと共重合される単量体がエチルアクリレートとの共重合に関与する炭素-炭素二重結合の他には
5 実質的に炭素-炭素二重結合（ただしベンゼン環を除く）をもたないものであること、並びに、該単量体の量が共重合体重量に基づき10重量%以下好ましくは5重量%以下であることが必要である。

共重合可能な単量体の例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルピリジンなどのようなビニル系単量体；フルオロエチルビニルエーテル、フルオロプロピルビニルエーテル、トリフルオロメチルビニルエーテル、トリフルオロエチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテル、パーフルオロヘキシルビニルエーテルなどのようなフルオロアルキルビニルエーテル；*o*-または*p*-トリフルオロメチルスチレン、ペンタフルオロ安息香酸ビニル、ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンなどのようなフッ素含有ビニル系単量体；アクリル酸、
10 メタクリル酸などのような不飽和モノカルボン酸；イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などのような不飽和ジカルボン酸またはその無水物；メチルアクリレート、プロピルアクリレートなどのような炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート；メトキシメチルアクリレートなどのような炭素数8以下のアルコキシ基を有するアルコキシアルキ
15 レート；などのほか、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

さらに、通常ポリアクリル酸エステル系重合体ゴムの架橋性単量体と

して使用される単量体を共重合することもできる。但し、それらは、エチルアクリレートとの共重合に関与する炭素-炭素二重結合の他に実質的に炭素-炭素二重結合をもたない（ただしベンゼン環を除く）単量体でなければならない。使用できる単量体の例としては、2-クロロエチルビニルエーテル、ビニルクロロアセテート、アリルクロロアセテート、
5 ビニルベンジルクロライド、2-クロロエチルビニルエーテル、クロロメチルビニルケトン、5-クロロメチル-2-ノルボルネンなどのような活性塩素含有不飽和単量体；2-クロロエチルビニルエーテルなどのような非活性塩素含有不飽和単量体；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテルなどのようなエポキシ基含有不飽和単量体、などが挙げられる。その他、カルボキシル基含有不飽和単量体も使用することができる。これらの単量体のなかでも活性塩基含有不飽和単量体が好ましい。一般に、アクリルゴムの架橋用成分としては、アクリレートとの共重合に関与する炭素-炭素二重結合の他に炭素-炭素二重結合を有する不飽和化合物
15 （例えば、ブタジエン、2-ブテニルアクリレート、テトラヒドロベンジルアクリレート、アリルアクリレート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼンなど）も用いられているが、このような炭素-炭素不飽和結合を有する不飽和化合物は硬化型劣化を促進するので、本発明において
20 においては用いることができない。

ポリアクリル酸エステル系共重合体ゴムは、ムーニー粘度 ML_4 が10～90であることが望ましい。粘度が低過ぎると被覆材の強度が低下し、また粘度が高過ぎると押出成形性が低下する。

エチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの重合体〔重合体成

分(2)]

本発明では、また、重合体成分(2)として、エチレンオキシドの単独重合体、プロピレンオキシドの単独重合体またはエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドを主成分とする。すなわち、
5 少くとも50モル%含有する、共重合体を使用することもできる。通常、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシド50～97モル%と共重合可能な単量体50～3モル%との共重合体が用いられる。エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの共重合割合がこの範囲にあるとき良好な耐熱性が得られる。好ましいのは、エチレンオキシドとブ
10 ロピレンオキシドとの共重合体であり、特に、エチレンオキシド単位を少くとも50モル%含有するエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体が好ましい。

エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドと共重合される単量体としては、好ましくは、特開昭64-26674号に開示されている
15 環状エーテル、環状アセタールおよび環状エステルなどのような環状単量体が例示される。それらの具体例としては、1, 2-エポキシブタン、2, 3-エポキシブタン、1, 2-エポキシペンタン、2, 3-エポキシペンタン、1, 2-エポキシヘキサン、2, 3-エポキシヘキサン、シクロヘキセンオキシドのようなアルキレンオキシド(環状エーテル)
20 ; トリオキサン、1, 3-ジオキサランなどのような環状アセタール; β -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどのような環状エステル; エピクロロヒドリンなどのようなエピハロヒドリン; およびスチレンオキシドなどを挙げることができる。

エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドと共重合される単量

体として、炭素-炭素不飽和結合とエポキシ環を有する単量体を少割合で用いることもできる。炭素-炭素不飽和結合を有する共重合体を形成することによって、強度の高い成形品を得ることができる。そのような単量体の具体例としては、アリルグリシジルエーテルおよびグリシジルメタクリレートが挙げられる。これら単量体の使用量は、共重合体重量に基づき10モル%以下、より好ましくは7モル%以下である。

エチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの重合体は、比較的高い分子量を有し、濃度0.25g/dlのトルエン溶液で測定した還元粘度(dl/g)が0.25以上であることが、熱安定性の観点から見て通常好ましい。エチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組合せて使用することができる。

有機過酸化物系架橋剤 (II)

本発明の組成物において重合体(I)に配合される有機過酸化物系架橋剤(II)は、通常のゴムの過酸化物加硫で使用されるものであればよく、特に限定されない。その具体例としては、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキシン、 α , α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼンなどが挙げられる。なかでも、ジ-*t*-ブチルパーオキサイドが好ましい。これらの有機過酸化物は、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとポリアクリル酸エステル系重合体ゴムとの合計100重量部あたり0.5~30重量部、好ましくは1~20重量部の

範囲で使用される。

本発明においては、さらに、架橋助剤を用いることができる。それらの例としては、有機過酸化化物加硫において架橋助剤として通常使用される不飽和化合物、すなわち、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、N, N'-m-フェニレンジマレイミド、トリアリルイソシアヌレートなどが挙げられる。なかでも加硫物性の面から、トリアリルイソシアヌレートが好ましい。これらの添加量は、共重合体ゴム100重量部あたり0.1~15重量部の範囲である。

- 10 本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム組成物において重合体(1)を構成する重合体成分(1)と重合体成分(2)との割合は、重量比で、90/10乃至40/60である。重合体成分(1)の量が90重量%を超え重合体成分(2)の量が10重量%未満である場合には、熱老化後の伸びが小さい加硫物しか得られない。一方、重合体成分(2)の量が60重量%を超え重合体成分(1)の量が40重量%未満である
15 場合には、強度の低い加硫物しか得られない。

- 重合体成分(1)と重合体成分(2)との好ましい重量比の範囲は、重合体成分(2)の種類によって幾分変動する。例えば、重合体成分(2)がポリアクリル酸エステル系重合体ゴムである場合には、該比は
20 80/20乃至50/50であることが好ましく、また、重合体成分(2)がエチレンオキサイド単独重合体、プロピレンオキサイド単独重合体またはエチレンオキサイドおよび/またはプロピレンオキサイドを主成分とする共重合体である場合には、該比は90/10乃至50/50であることが好ましく、80/20乃至60/40であることが殊に

好ましい。

重合体成分(2)が、(i)ポリアクリル酸エステル系重合体ゴムと、
(ii)エチレンオキサイド単独重合体、プロピレンオキサイド単独重合
体またはエチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドを主
成分とする共重合体と、の混合物である場合には、該混合物における
5 (i)の割合は60重量%以下好ましくは30～60重量%であり、
(ii)の割合は40重量%以上好ましくは70～40重量%である。

また、本発明のゴム組成物には、必要に応じて、ゴム分野において使
用される通常の他の配合剤、例えば、補強剤(カーボンブラック、シリ
10 カ、タルクなど)、充填剤(炭酸カルシウム、クレーなど)、加工助剤、
プロセス油、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、加硫助剤、着色助剤など
を配合することができる。

本発明のゴム組成物は、その製造方法には特に限定されないが、通常
は、押出機、ロール、バンバリーキミサーなどのような混合機を用いて、
15 ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム、ポリアクリル酸エステル系共重合
体ゴム、有機過酸化物およびその他の所要成分を混練することによって
製造される。電線被覆材として用いる場合は、常法に従って、加硫機と
直結した押出機を用い、ゴム組成物を押出機から押出して電線を被覆す
るとともに加熱加硫する方法が採られる。

20 [発明を実施するための最良の形態]

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施
例および比較例中の部および%は特に断りのないかぎり重量基準である。

ゴム組成物および原料成分の特性は以下のように測定した。

(1) 加硫物性

J I S K 6 3 0 1 に従い、表 1 の配合処方によって調製した未加硫
ゴム組成物を 1 7 0 ° C × 2 0 分 の条件で加硫して得られた厚さ 2 m m の
シートを、3 号形ダンベルを用いて打ち抜いて試験片を作成し、引張強
さ（単位：k g f / c m ² ）、1 0 0 % 引張応力（単位：k g f / c m
5 ² ）、3 0 0 % 引張応力（単位：k g f / c m ² ）および伸び（単位：
%）を測定した。硬さは J I S スプリング式 A 形硬さ試験機を用いて測
定した。

（2）空気熱老化試験

試験片を 1 5 0 ° C で 1 6 8 時間、5 0 4 時間および 1 0 0 8 時間放置
10 後に、J I S - K 6 3 0 1 に従い、伸び（%）を測定し、熱老化条件放
置前の伸び（%）に対する変化率（%）を求めた。変化率がマイナスで
あることは伸びが低下したことを示す。

（3）ムーニー粘度 M L ₁₊₄

J I S - K 6 3 8 3 に従い、1 0 0 ° C にて測定した。

15 （4）加硫性

S R I S 3 1 0 2 に従い、キュラストメーターを用いて 1 7 0 ° C に
おけるスコーチ時間（t' 1 0 および t' 9 0 ）（単位：分）および最
大トルク（V m a x ）（単位：k f g · c m ）を測定した。

実施例 1 ～ 3 および比較例 1 ～ 3

20 下記に示すニトリル基含有高飽和共重合体ゴム（A）およびポリアク
リル酸エステル共重合体ゴム（B - 1 ） ～ （B - 4 ） に表 1 に示す各種
配合剤を配合し、5 0 ° C にて混練して加硫性ゴム組成物を調製した。次
いで、これらのゴム組成物の加硫性およびムーニー粘度、ならびに、こ
れらゴム組成物の加硫物の物性および熱老化性を測定した。測定結果を

表 1 に示す。

(A) HNBR : アクリロニトリル-ブタジエン共重合体の水素化物

(結合アクリロニトリル含有量 = 36%、ムーニー粘度 = 65、
ヨウ素価 = 4)

5 (B-1) AR1 : エチルアクリレート (98%) - ビニルクロロアセ
テート (2%) 共重合体ゴム (ムーニー粘度 = 50)

(B-2) AR2 : エチルアクリレート (95%) - アクリロニトリル
(2%) - アリルグリシジルエーテル (3%) 共重合体ゴム
(ムーニー粘度 = 55)

10 (B-3) AR3 : エチルアクリレート (20%) - ブチルアクリレー
ト (78%) - ビニルベンジルクロライド (2%) 共重合体
ゴム (ムーニー粘度 = 50)

(B-4) AR4 : エチルアクリレート (98%) - エチリデンノルボ
ルネン (2%) 共重合体ゴム (ムーニー粘度 = 53)

15

20

表 1

	実 施 例			比 較 例		
	1	2	3	1	2	3
<u>配合組成(重量部)</u>						
HNBR	70	70	60	70	70	100
AR 1	30	-	40	-	-	-
AR 2	-	30	-	-	-	-
AR 3	-	-	-	30	-	-
AR 4	-	-	-	-	30	-
カーブレックス 1120 *1	40	40	40	40	40	40
グレッグ G-8205 *2	1	1	1	1	1	1
ナウガード #445 *3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ノクラック MBZ *4	-	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Vul-Cup 40KE *5	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	7.0
<u>配合物特性</u>						
ムーニー粘度 ML_{1+4}	100.8	118.9	98.4	106.5	118.9	111.8
最大トルク (V_{max})(kfg cm)	17.6	19.0	13.0	16.3	17.0	26.4
スコーチ時間 t' 10(分)	2.0	2.3	2.1	2.6	2.1	2.2
スコーチ時間 t' 90	14.8	19.2	11.5	20.6	17.7	17.8
<u>加硫物特性</u>						
引張強さ (kgf/cm ²)	145	142	124	121	127	272
伸び(%)	640	670	700	710	640	620
100%引張応力 (kgf/cm ²)	18	25	15	19	22	22
300%引張応力 (kfg/cm ²)	31	50	21	35	41	65
硬さ (JIS-A)	76	78	73	70	74	75
<u>空気熱老化試験</u>						
伸び変化率						
168 hr (%)	-23	-20	-10	-30	-27	-39
504 hr (%)	-22	-27	-14	-51	-44	-52
1008 hr (%)	-13	-30	-26	-66	-59	-60

- * 1 カープレックス 1120 : シリカ
 - * 2 グレグ G-8205 : 脂肪酸金属塩 (滑剤)
 - * 3 ナウガード #445 : 置換ジフェニルアミン
 - * 4 ノクラック MBZ : 2-メルカプトベンゾイミダゾール
- 5 亜鉛塩
- * 5 Vul-Cup 40KE : α , α' -ビス (t-ブチルパー
オキシイソプロピル) ベンゼン 40%品

実施例 4～9 および比較例 4

- 10 下記に示すニトリル基含有高飽和共重合体ゴム (A) ならびにエチレン
オキサイドまたはプロピレンオキサイドの重合体 (B-1) ～ (B-
3) およびポリアクリル酸エステル重合体 (C) に表 2 に示す各種配合
剤を配合し、50℃にて混練して加硫性ゴム組成物を調製した。次いで、
これらのゴム組成物の加硫性およびムーニー粘度、ならびに、これら
15 ゴム組成物の加硫物の物性および熱老化性を測定した。測定結果を表 2 に
示す。

(A) HNBR : アクリロニトリル-ブタジエン共重合体の水素化物
(結合アクリロニトリル含有量 = 36%、ムーニー粘度 = 58、
ヨウ素価 = 4)

- 20 (B-1) EOポリマー 1 : エチレンオキサイド (90モル%) - プロ
ピレンオキサイド (10モル%) 共重合体 [還元粘度 (η_{sp}
/C) = 5.3 (dl/g)]

(B-2) EOポリマー 2 : エチレンオキサイド (90モル%) - プロ
ピレンオキサイド (5モル%) - アリルグリシジルエーテル

(5 モル%) 共重合体 [還元粘度 (η_{sp}/C) = 4.7

(dl/g)]

(B-3) POポリマー1 : プロピレンオキサイド (97 モル%) - ア
リルグリシジルエーテル (3 モル%) 共重合体 (ムーニー粘
5 度 = 70).

(C) AR1 : エチルアクリレート (98 モル%) - ビニルクロロ
アセテート (2 モル%) 共重合体ゴム (ムーニー粘度 = 50)

10

15

20

表 2

		実 施 例						比較例
		4	5	6	7	8	9	4
5 10	<u>配合組成(重量部)</u>							
	HNBR	70	70	70	70	70	70	100
	EOポリマー 1	30	20	10	30	-	-	-
	EOポリマー 2	-	10	20	-	-	20	-
	POポリマー 1	-	-	-	-	30	-	-
	AR 1	-	-	-	-	-	10	-
	カーブレックス 1120 *1	50	50	50	50	50	50	50
	MgO #150	10	10	10	-	10	10	10
	グレッグ G-8205 *2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	ナウガード #445 *3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	ノクラック MBZ *4	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	A-172 *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	DEG *6	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	Vul-Cup 40KE *7	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
15	<u>配合物特性</u>							
	ムーニー粘度 ML ₁₊₄	113.6	118.5	118.8	115.5	120.4	116.0	120.1
	<u>加硫物特性</u>							
	引張強さ (kgf/cm ²)	117	168	187	120	129	213	272
	伸び(%)	430	320	280	450	410	260	550
20	100%引張応力 (kgf/cm ²)	36	47	68	33	41	116	25
	硬さ (JIS-A)	80	82	84	80	79	84	80
	<u>空気熱老化試験</u>							
	伸び変化率 72 hr (%)	-7	+8	±0	+4	-18	-5	-53

- * 1 カープレックス 1120 : シリカ
- * 2 グレグ G-8205 : 脂肪酸金属塩 (滑剤)
- * 3 ナウガード #445 : 置換ジフェニルアミン
- * 4 ノクラック MBZ : 2-メルカプトベンゾイミダゾール
- 5 亜鉛塩
- * 5 A-172 : シランカップリング剤
- * 6 DEG : ジエチレングリコール
- * 7 Vul-Cup 40KE : α , α' -ビス (t-ブチルパー
オキシイソプロピル) ベンゼン 40%品

10

〔産業上の利用可能性〕

上記の実施例にみられるとおり、本発明のゴム組成物は、良好な耐熱性を有ししかも長期間高温に曝しても硬化劣化することなく良好なゴムとしての特性を維持する加硫物を与える。一方、比較例にみられるよう
15 に、単量体単位として炭素-炭素二重結合を有するものを用いた場合 (比較例2) やエチルアクリレート単位以外のアルキルアクリレート単位を主成分とするポリアクリル酸エステル系重合体ゴムを用いた場合 (比較例1) には、加硫物の熱老化が顕著である。

従って、本発明のゴム組成物は、電線被覆材; 耐熱性シール、ガスケット、
20 ト、オイル用ホースなどのような自動車部品; IC基盤クッション材などのようなOA機器用部品; などの製造に使用することができ、特に長期間高温に曝される電線被覆材の原料として有用である。

請 求 の 範 囲

1. ヨウ素価 120 以下のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムから選
ばれる重合体成分(1) 40~90重量%(重合体成分(1)及び(2)
の合計量に基づく)と、ポリアクリル酸エステル系重合体ゴム、エチレ
ンオキサイド単独重合体、プロピレンオキサイド単独重合体及びエチレ
ンオキサイドおよび/またはプロピレンオキサイドを主成分とする共重
合体から選ばれる少なくとも一種の重合体成分(2) 10~60重量%
(重合体成分(1)及び(2)の合計量に基づく)とからなる重合体
(I)に、有機過酸化物(II)が配合されてなるニトリル基含有高飽和
共重合体ゴム組成物。
5 10
2. 重合体(I)が、50~80重量%の重合体成分(1)と20~
50重量%の重合体成分(2)とから成るものである請求の範囲1に記
載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム組成物。
3. 重合体(I)の100重量部あたり0.5~30重量部好ましく
は1~20重量部の有機過酸化物(II)が配合されてなる請求の範囲1
に記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム組成物。
15
4. 重合体成分(1)が、不飽和ニトリルと共役ジエンとの共重合体
の水素化物または不飽和ニトリルと共役ジエンと共重合可能な他の単量
体との共重合体の水素化物である請求の範囲1に記載のニトリル基含有
高飽和共重合体ゴム組成物。
20
5. 重合体成分(1)が、80以下好ましくは15以下のヨウ素価を
有するものである請求の範囲1に記載のニトリル基含有高飽和共重合体
ゴム組成物。
6. 重合体成分(1)が、15~200好ましくは30~100のム

ーニー粘度を有するものである請求の範囲 1 に記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム組成物。

7. 重合体成分 (1) が、10～50 重量%好ましくは 15～40 重量%の結合不飽和ニトリル単位を含有するものである請求の範囲 1 に記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム組成物。

8. 重合体成分 (1) が、ブタジエンーアクリロニトリル共重合体の炭素ー炭素不飽和結合を水素化したものである請求の範囲 1 に記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム組成物。

9. 重合体成分 (2) が、ムーニー粘度 10～90 好ましくは 30～70 の実質的に炭素ー炭素不飽和結合を含有しないポリアクリル酸エステル系重合体ゴムである請求の範囲 1 に記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム組成物。

10. 重合体成分 (2) が、エチルアクリレート 90～100 重量%と、これと共重合可能な単量体 0～10 重量%とから得られる実質的に炭素ー炭素不飽和結合を含有しないポリアクリル酸エステル系重合体ゴムである請求の範囲 1 に記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム組成物。

11. 重合体成分 (2) が、エチルアクリレート 95～100 重量%と、これと共重合可能な単量体 0～5 重量%とから得られる実質的に炭素ー炭素不飽和結合を含有しないポリアクリル酸エステル系重合体ゴムである請求の範囲 1 に記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム組成物。

12. 重合体 (1) が 50～90 重量%の重合体成分 (1) と 10～50 重量%の重合体成分 (2) とから成り、重合体成分 (2) がエチレンオキサイド単独重合体、プロピレンオキサイド単独重合体及びエチレ

ンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドを主成分とする共重合体から選ばれる重合体である請求の範囲 1 に記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム組成物。

1 3. 重合体成分 (2) が、エチレンオキサイド単位またはプロピレンオキサイド単位を少なくとも 50 モル% 含有する重合体である請求の
5 範囲 1 に記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム組成物。

1 4. 重合体成分 (2) が、エチレンオキサイド 50 ～ 97 モル% とプロピレンオキサイド 3 ～ 50 モル% との共重合体である請求の範囲 1 に記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム組成物。

10 1 5. 重合体成分 (2) が、エチレンオキサイド単独重合体、プロピレンオキサイド単独重合体及びエチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドを主成分とする共重合体から選ばれる重合体 40 重量% 以上とポリアクリル酸エステル系重合体ゴム 60 重量% 以下との混合物である請求の範囲 1 に記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム組成
15 物。

1 6. 重合体成分 (2) が、エチレンオキサイド単独重合体、プロピレンオキサイド単独重合体及びエチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドを主成分とする共重合体から選ばれる重合体 40 ～ 70 重量% とポリアクリル酸エステル系重合体ゴム 30 ～ 60 重量% との
20 混合物である請求の範囲 1 に記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム組成物。

1 7. 請求の範囲 1 に記載のゴム組成物の加硫物からなる耐熱電線被覆材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08L15/00, C08K5/14, H01B3/28 // (C08L15/00, C08L33:08, C08L71:02)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08L15/00, C08K5/14, C08L33/08, C08L71/02, H01B3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-88005, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), March 29, 1994 (29. 03. 94), Claim (Family: none)	1 - 17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

March 21, 1997 (21. 03. 97)

Date of mailing of the international search report

April 1, 1997 (01. 04. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

BEST AVAILABLE COPY

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 08 L 15 / 00, C 08 K 5 / 14, H 01 B 3 / 28 // (C 08 L 15 / 00, C 08 L 33 : 08, C 08 L 71 : 02)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 08 L 15 / 00, C 08 K 5 / 14, C 08 L 33 / 08, C 08 L 71 / 02, H 01 B 3 / 28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI / L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 6-88005, A (日本ゼオン株式会社), 29. 3月, 1994 (29. 03. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-17

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 03. 97

国際調査報告の発送日

01.04.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA / JP)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鐘尾 みや子

印

4 J

9362

電話番号 03-3581-1101 内線 3459